

## О СИСТЕМНОМ ПОДХОДЕ К РАЗРАБОТКЕ МЕТОДИК КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ПРИМЕСЕЙ ОТГОНКОЙ ОСНОВЫ ПРОБЫ В АНАЛИЗЕ ВЕЩЕСТВ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

И.Р.Шелпакова, В.И.Косяков

Институт неорганической химии СО РАН,  
630090, Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева, 3.

Рассмотрены особенности системного подхода к разработке методик концентрирования примесей в высокочистых веществах отгонкой матрицы: предварительный анализ, физико-химическое моделирование, выбор аппаратуры, эксперимент, метрологическая аттестация. Характерная черта этого подхода - сочетание физико-химического моделирования с экспериментом. Его эффективность продемонстрирована на конкретных примерах.

**Шелпакова Ирина Рудольфовна** - заведующая лабораторией контроля чистоты полупроводниковых материалов ИНХ СО РАН, доктор химических наук.

Область научных интересов: аналитическая химия высокочистых веществ, атомный спектральный анализ, твердотельная масс-спектропия.

Автор более 120 научных публикаций в отечественных и зарубежных журналах, 2 монографий.

**Косяков Виктор Иванович** - ведущий научный сотрудник ИНХ СО РАН, кандидат химических наук.

Область научных интересов: термодинамическое моделирование фаз, систем и процессов.

Автор более 90 статей в отечественных и зарубежных журналах.

Практика предъявляет жесткие требования к примесному составу полупроводниковых материалов и веществ, используемых для их изготовления. В настоящее время влияние каждой примеси на целевые свойства материалов чаще всего неизвестно, поэтому аналитики вынуждены определять в них как можно больше примесей с возможно более низкими пределами обнаружения. Существенную роль в решении этой задачи играет концентрирование примесей, которое, кроме снижения их пределов обнаружения, дает возможность унифицировать инструментальную часть аналитической процедуры, упростить решение проблемы образцов сравнения, а также усреднить материал пробы. С момента создания Лаборатории контроля чистоты полупроводниковых материалов в Институте неорганической химии СО РАН (1964 г.) существенная часть ее деятельности посвящена разработкам методик анализа высокочистых веществ с предварительным концентрированием микропримесей. Основные методы концентрирования, которые мы используем, - экстракция основы пробы и отгонка основы пробы, в том числе без растворения пробы. Метод отгонки основы пробы без ее растворения имеет определенные преимущества перед экстракцией при анализе простых веществ II-VI групп Периодической системы, которые используются для

синтеза соединений, применяемых в микро- и оптоэлектронике: одностадийность процесса концентрирования, простота его выполнения, возможность использования большой навески пробы, отсутствие этапа обработки пробы жидкими реактивами, способными внести неконтролируемые загрязнения. Именно для этих веществ (цинк, кадмий, ртуть, галлий, олово, мышьяк, сурьма, селен, теллур) в Лаборатории разработаны эффективные методики анализа с использованием отгонки основы пробы, с атомно-эмиссионным спектральным (АЭС), искровым масс-спектральным (ИМС) или атомно-абсорбционным (АА) окончанием [1-8]. Очевидно, что этот метод можно использовать также для анализа других простых веществ. Несмотря на разнообразие свойств анализируемых веществ, разработка методик концентрирования примесей в них отгонкой основы пробы имеет много общего. Настоящая публикация посвящена обобщению накопленного опыта и изложению используемого авторами методологического подхода к разработке таких методик.

С нашей точки зрения, целесообразно включать в процедуру разработки методики следующие этапы:

- предварительный анализ возможности осуществления концентрирования и выбор химической системы для его реализации;
- физико-химическое моделирование процесса концентрирования для оценки поведения примесей в нем;
- выбор аппаратуры для отгонки основы пробы;
- экспериментальная проверка правильности прогноза поведения примесей; отработка методики анализа;
- метрологическая аттестация методики анализа.

В действительности некоторые из этих этапов перекрываются друг с другом. Так, сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными может вызвать необходимость в более детальном описании поведения отдельных примесей. С другой стороны, на основании модельных расчетов может быть принято решение о целесообразности изменения условий отгонки. Накопление экспериментального опыта нередко приводит к усовершенствованию или к упрощению аппаратуры.

Рассмотрим особенности осуществления перечисленных выше этапов.

**Предварительный анализ.** Начальной операцией такого анализа является оценка давления пара вещества-основы или его соединений - и предварительный выбор температуры процесса. Как правило, при фиксированной температуре энтальпия испарения тем ниже, чем выше давление паров вещества, поэтому коэффициенты разделения, в первом приближении равные отношению давлений паров матрицы и примеси при температуре отгонки, с понижением температуры обычно возрастают. Кроме того, при температурах, превышающих 500°C, процесс концентрирования примесей отгонкой матрицы может осложняться взаимодействием пробы с кварцем - наиболее удобным материалом для изготовления аппаратуры при работе с высокочистыми веществами. Опыт показывает, что в вакууме (~ 0,05-0,08 торр) приемлемые для практики времена отгонки основы пробы (1-5 г за 2-5 часов) наблюдаются для веществ, давление пара которых при температуре процесса составляет десятые доли торра, а при атмосферном давлении - десятки торр. Поведение примесей при отгонке определяется в первом приближении отношением давлений насыщенных паров основы и примеси. Для описания равновесной дистилляции обычно применяют уравнение Релея [9]:

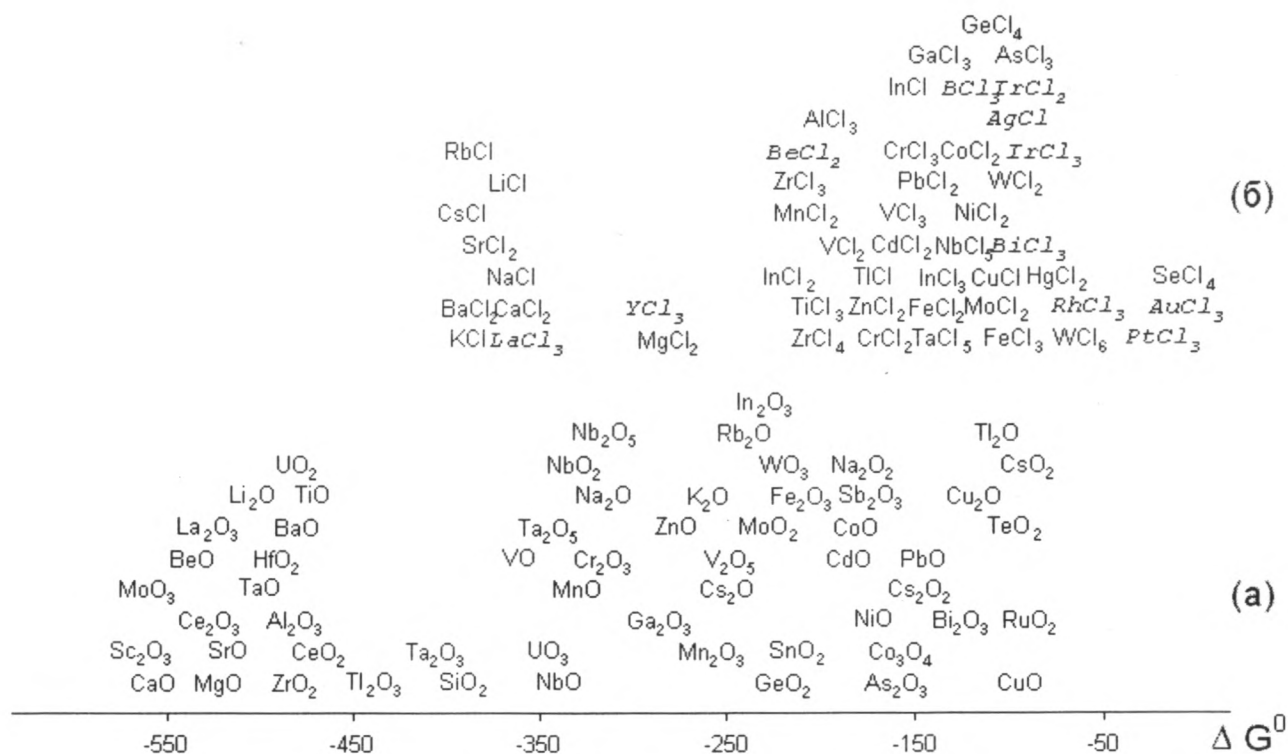
$$m_k/m_n = (M_k/M_n) \cdot P_A^0 / P_M^0, \quad (1)$$

где  $M_k$  и  $M_n$  - массы концентрата и пробы;  $m_k$  и  $m_n$  - массы примеси в них. На рис. 1-а показана гистограмма давления насыщенного пара элементов над чистым веществом при 720 К, которую удобно использовать для предварительной оценки возможного поведения примесей при отгонке матрицы. Гистограмма построена с использованием Банка данных о свойствах материалов электронной техники ИНХ СО РАН [10]\*. Отметим, что варьирование температуры в пределах  $\pm 200^\circ\text{C}$  принципиально не сказывается на результатах предварительного анализа. Правее вертикальной линии  $P^0 = 0,1$  Торр расположены элементы, для которых в качестве метода концентрирования примесей приемлема физическая отгонка матрицы.

Уравнение (1) получено для идеального раствора и для идеального пара, состоящего из атомов элементов. В реальных условиях эти допущения часто не соблюдаются. Для учета неидеальности растворов необходимы сведения о

\* В примерах термодинамических расчетов, приводимых ниже, использовался тот же источник информации.





**Рис.2.** Энергии Гиббса образования из элементов оксидов при 720 К (а) и хлоридов при 500 К (б), кДж на грамм-атом кислорода или хлора по данным БНД СМЭТ (прямой шрифт) и справочника [11] (курсив)

оксидам относятся также  $SO_2$ ,  $SO_3$  и  $OsO_4$ , конденсированная фаза которых при 720 К не существует. Это же означает, что для таких объектов анализа, как мышьяк и селен, у которых давление пара оксида выше, чем давление пара элемента, можно применять химическую отгонку матрицы в виде оксидов.

Используя рис. 1 и 2, можно сделать предварительное заключение о возможности концентрирования примесей в простых веществах отгонкой основы пробы в виде элемента или оксида. Рассмотрим два примера.

**Цинк.** Из рис. 1 видна возможность его отгонки в виде элемента в условиях проведения концентрирования. Лишь небольшое число примесей имеет более высокое давление пара и потому может теряться при отгонке основы. Оксид цинка - весьма прочное соединение, однако, как видно из рис. 2, его присутствие может влиять на поведение такой сравнительно летучей примеси, как  $Mg$ .  $K$ ,  $Rb$ ,  $Cs$  и  $Cd$ , не образуя оксидов, могут теряться при концентрировании. Поведение  $As$ ,  $Te$ ,  $S$ ,  $Se$  и  $I$  осложняется как их взаимодействием с цинком, так и сложным составом пара.

**Селен.** Из рис. 1 видна возможность отгонки селена в виде элемента и в виде оксида. Поскольку  $SeO_2$  имеет большее давление паров, при вакуумной отгонке оксид селена с поверхности пробы перейдет в пар и не будет влиять на поведение примесей.  $Hg$ , скорее всего, не удастся сохранить в концентрате. Что касается  $Na$ ,  $Zn$ ,  $Cd$ ,  $As$ ,  $Sb$  и  $Te$ , то поведение этих примесей требует специального изучения, так как давления насыщенных паров у этих элементов и у селена близки, кроме того в паре некоторых из них могут присутствовать многоатомные молекулы.

Испарение матрицы для большинства простых веществ неприменимо в качестве метода концентрирования. Однако любое из них можно перевести в газовую фазу в виде летучих соединений. Поскольку таких соединений у большинства элементов может быть много, встает вопрос о выборе оптимальной для концентрирования примесей химической системы. В настоящей публикации мы не будем анализировать этот интересный аспект проблемы, а ограничимся рассмотрением хлоридных систем. На рис. 1в представлено давление пара самых



летучих для каждого элемента хлоридов при температуре 500 К - близкой к используемой в практике концентрирования примесей методом отгонки хлоридов. Рис. 2б позволяет сравнивать стандартные энергии Гиббса образования этих хлоридов, рассчитанные на один грамм-атом хлора. Из рис. 1в видно, что даже при 500 К число летучих хлоридов заметно больше числа летучих элементов, причем летучие хлориды имеют многие нелетучие элементы, например, олово, галлий, сурьма, кремний, алюминий, железо, ниобий, цирконий, тантал. Можно ожидать реализации одного из двух вариантов протекания процесса. При первом образуется только газообразный хлорид элемента-основы, во втором - конденсированный хлорид, переходящий в газ при испарении или при взаимодействии с хлорирующим реагентом. Наиболее вероятна реализация этого варианта, когда элемент основы образует несколько хлоридов с разной летучестью, например  $\text{SnCl}_2$  и  $\text{SnCl}_4$ . Очевидно, что для успешной реализации процесса концентрирования необходимо проводить процесс при температуре, достаточной для расплавления хлорида элемента-основы. Какой из вариантов будет реализовываться, определяется химизмом процесса и его кинетическими особенностями и не всегда поддается априорной оценке. В любом случае примесные элементы делятся на переходящие в хлорид, газообразный или конденсированный, и на остающиеся в виде раствора в металле. К последним относятся элементы, расположенные на рис. 2б правее элемента-основы. В соответствии с уравнением (1) в концентрате будут оставаться менее летучие хлориды элементов-примесей.

При предварительном анализе поведения примесей в системе М-А-Сl также необходимо учитывать влияние кислорода на результаты концентрирования, так как он присутствует в большинстве металлов в растворенном виде или в виде оксидной пленки. Оксид основного вещества может образовываться, если стандартная энергия Гиббса реакции  $(u/v)\text{MCl}_{(2v/u)} + (1/2)\text{O}_2 = (1/v)\text{M}_u\text{O}_v + \text{Cl}_2$  отрицательна. Это условие выполняется при  $(1/v) \cdot \Delta_f G^\circ(\text{M}_u\text{O}_v) < (u/v) \cdot \Delta_f G^\circ(\text{MCl}_{(2u/v)})$ . Аналогичный анализ можно провести для оценки возможности образования оксихлоридов основы и примеси в рассматриваемой системе. К сожалению, анализ их влияния на результаты концентрирования осложняется отсутствием данных о термодинамических свойствах большинства таких со-

единений. Рассмотрим пример.

**Олово.** Этот элемент имеет два хлорида:  $\text{SnCl}_2$  с  $T_{\text{пл}} = 520$  К ( $T_{\text{кип}} = 943$  К) и  $\text{SnCl}_4$  с  $T_{\text{кип}} = 385$  К. Можно ожидать, что при очень медленной подаче хлора будет образовываться газообразный тетрахлорид, а при умеренных и высоких скоростях хлорирования процесс будет проходить с образованием жидкого дихлорида как промежуточного продукта. Кроме того, в системе возможно присутствие оксида олова. Несмотря на сложность системы, некоторые выводы об эффективности концентрирования можно сделать, анализируя рис. 1 и 2. В частности, примеси Ga и Al, имеющие летучие хлориды, могут оставаться в концентрате в виде оксидов, тогда как примесь Sb, скорее всего, будет потеряна в виде хлорида. Анализ показывает, что для определения большого количества примесей в олове применение для концентрирования отгонки основы в виде  $\text{SnCl}_4$  перспективно.

Из предварительного анализа вытекают следующие основные варианты концентрирования примесей отгонкой основы пробы:

1. Отгонка вещества основы в вакууме в отсутствие его оксида. Примеры: селен, мышьяк.
2. Отгонка вещества основы в вакууме в присутствии его оксида. Примеры: кадмий, цинк, теллур. Количество оксидной фазы можно регулировать, предварительно окисляя часть пробы. Скорость поступления кислорода из вакуумной системы мала, и количество оксида в реакторе можно считать постоянным.
3. Отгонка вещества основы на воздухе с образованием летучего оксида. Пример - мышьяк, селен.
4. Хлорирование вещества основы с образованием летучего хлорида. Примеры: мышьяк, алюминий. Основное отличие между этими объектами связано с поведением кислорода: в случае мышьяка оксидная фаза отсутствует, тогда как в случае алюминия должен присутствовать твердый  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
5. Хлорирование вещества-основы, протекающее в две стадии: а) образование жидкого труднолетучего низшего хлорида, б) его хлорирование с образованием легколетучего высшего хлорида. Примеры: олово, галлий. В обоих случаях нужно учитывать возможность присутствия оксидной пленки на поверхности расплавленного металла.

#### **Физико-химическое моделирование.**

Предварительный анализ позволяет приближенно оценить возможности концентрирования и разделить примеси на три группы: на заведомо остающиеся в концентрате, заведомо теряемые при концентрировании и те, о поведении

которых не удастся сделать уверенных выводов на основании такого анализа. Для получения более подробной информации о процессе целесообразно использовать физико-химические модели процесса. Простейшая из них основана на допущении о том, что реальный процесс протекает в условиях, близких к равновесным, поэтому для его исследования допустимо применять термодинамическое моделирование. Его основной целью является уточнение поведения примесей, которые при предварительном анализе попали в третью группу. Для понимания основных особенностей их поведения интересно описание распределения примеси между фазами системы в течение всего процесса отгонки. Отметим некоторые вынужденные упрощения, которые удобно использовать при моделировании:

- рассматривается система, в которой вещество основы содержит только одну примесь, т.е. не принимается во внимание возможное химическое взаимодействие примесей друг с другом. Это традиционное приближение при моделировании процессов глубокой очистки веществ, которое обычно оправдывается на практике. Наш опыт также подтверждает допустимость такого подхода [12];

- предполагается, что газовая фаза является смесью идеальных газов, образованной из присутствующих в ней молекулярных форм. Это допущение выполняется с высокой точностью при общем давлении в системе меньше 1 бар [13];

- предполагается, что при концентрировании не образуются посторонние конденсированные фазы, соответствующие фазовой диаграмме основного вещества - примеси при температуре  $T$ . Это допущение обычно оправдано до тех пор, пока содержание примеси в неиспарившейся части пробы сравнительно невелико (1-10 ат. %);

- все конденсированные фазы в системе предполагаются однородными по составу. Это допущение приемлемо для жидкостей из-за низких скоростей процесса отгонки. Применение его к твердой оксидной фазе проблематично, так как основную роль в аккумуляции некоторых примесей этой фазой должны играть такие процессы, как адсорбция и пропитка рыхлой пленки расплавом. Тем не менее, количество оксидной фазы обычно невелико и подобное допущение представляется приемлемым. Кроме того, при моделировании несложно исследовать влияние количества оксида на результаты концентрирования;

- в уравнении материального баланса не учитывается количество микропримеси, адсорбированной на межфазных границах;

- предполагается, что вещество, перешедшее в пар, сразу удаляется из системы, т.е. массы основного вещества и примеси в газовой фазе реактора считаются настолько малыми, что их можно не учитывать в уравнениях материального баланса. Это допущение достаточно строго выполняется при вакуумной отгонке, но его можно считать приемлемым и для проточных реакторов, применяемых для концентрирования.

Возможность использования этих допущений основана на том, что основной целью моделирования является классификация примесей на теряемые и остающиеся в концентрате, а не детальное и точное количественное описание поведения примесей. Для достижения этой цели в подавляющем большинстве случаев достаточно использование моделей систем, используемых для концентрирования, которые получены с использованием перечисленных выше допущений.

Все описанные выше ситуации можно описать в виде единой термодинамической модели. Пусть расплавленная проба помещена в реактор с температурой  $T$ . При физической отгонке реактор подсоединен к вакуумной системе, задающей парциальное давление кислорода. Рассматривается система, состоящая из вещества основы, примеси и кислорода. Принимаются во внимание конденсированная фаза вещества основы, его оксид и пар. При химической отгонке используется проточный реактор, через который пропускается смесь газа-реагента с инертным газом-носителем (например, аргон). Принимаются во внимание расплав вещества основы, его оксид, низший хлорид и газовая фаза.

Схема моделируемой системы показана на рис.3. Рассмотрим общий случай, когда в реакторе присутствуют конденсированные фазы элемента-основы, его оксида и хлорида и газовая фаза, состоящая из молекулярных форм вещества-основы и газа-носителя. При заданных температуре и давлении рассматриваемая система невариантна, т.е. не может содержать дополнительных конденсированных фаз, а в газовой фазе определены давления всех молекулярных форм, состоящих из атомов основы, кислорода, хлора и газа-носителя. При введении в систему примесного компонента дополнительная степень свободы обеспечивает возможность изменения концентрации примеси в

расплаве вещества-основы  $x$ . При заданном значении  $x$  определены концентрации примеси во всех конденсированных фазах и давления всех

молекулярных форм, включающих атомы примеси.

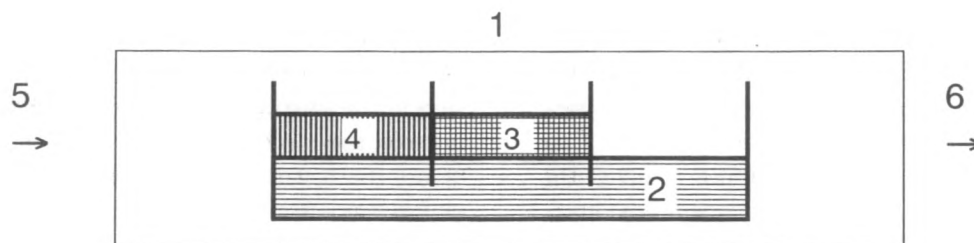


Рис.3. Схема моделируемой системы:

1 - реактор; 2 - расплав основного вещества с примесью; 3 - хлоридная фаза; 4 - оксидная фаза;  
5 - входной поток газа; 6 - выходной поток газа

Обозначим количество молей вещества-основы в возгоняемой фазе  $N_M$ . Пусть в газовую фазу перешло  $dN_M$  молей основного вещества в виде молекул  $M_1, M_2, \dots$ , давления которых в равновесном паре равны  $P_{M,j}^0$ . Пусть в отгоняемой фазе присутствует  $N_A = N_M x / (1 - x)$  молей примеси. Будем полагать, что в системе образуются разбавленные растворы примеси в оксидной и хлоридной фазах, в то время как величина  $x$  может изменяться в широких пределах. В соответствии с допущением о квазиравновесности процесса распределение примеси между конденсированными фазами системы определяется соотношениями

$$x_{AO} = K_{ox} \frac{x^r}{(1-x)^{us/r}} \cdot \frac{\gamma_A^r}{\gamma_M^{us/r} \gamma_{AO}}, \quad (2)$$

$$x_{ACl_{2r/s}} = K_{hal} \frac{x}{(1-x)^{vr/us}} \cdot \frac{\gamma_A}{\gamma_M^{vr/us} \gamma_{ACl_{2r/s}}}. \quad (3)$$

Здесь  $K_{ox}$  и  $K_{hal}$  - константы, определяемые через стандартные энергии Гиббса основного и примесного компонентов и их соединений;  $\gamma$  - коэффициенты активности. Парциальные давления различных молекулярных форм примесного компонента  $P_{A,j}^0$  можно рассчитать по программам расчета равновесий с использованием данных о термодинамических свойствах фаз и молекул в газовой фазе [10]. Из идеальности газовой фазы вытекает, что

$$dN_M = (dV/RT) \sum m_i P_{M,i}^0, dN_A = (dV/RT) \sum n_j P_{A,j}^0, \quad (4)$$

где  $m_i$  - количество атомов в  $i$ -й форме основного вещества в газовой фазе;  $n_j$  - то же для  $j$ -й формы примеси.

Количества молей основного компонента в оксидной и галогенидной фазах  $\varphi N_O$  и  $\psi N_O$  ( $N_O$  -

число молей основного вещества в пробе) могут оставаться постоянными или изменяться в течение процесса. Для понимания основных особенностей процесса достаточно предположить их постоянство. Если имеются данные, позволяющие вычислить зависимости  $\varphi(N_M)$  и  $\psi(N_M)$ , которые получены экспериментально или с помощью кинетической модели, они могут быть использованы при описании процесса.

Пусть в газ перешла  $q$ -я часть основного вещества пробы. Составим уравнение материального баланса примеси в этот момент времени:

$$\frac{x}{1-x} (1-q) + ax^r (1-x)^{-(us/v)} + bx(1-x)^{-(vr/us)} + \int_0^q \frac{\sum n_j P_{A,j}}{\sum m_i P_{M,i}} dq = \frac{x_0}{1-\varphi-\psi} \quad (5)$$

Здесь  $a = [\gamma P_{ox}^0 / u(1-\varphi-\psi)] [\gamma_M^{-(vr/us)} \gamma_{ACl_{2r/s}}]$ .

Парциальные давления молекулярных форм основного вещества и примеси в газовой фазе рассчитываются из условий термодинамического равновесия при заданных химических потенциалах мономерных форм основного вещества и примеси в газовой фазе [13], которые равны химическим потенциалам компонентов в расплаве основного элемента с примесью. Вариант уравнения (5) для случая вакуумной отгонки вещества основы пробы в присутствии его оксида ( $b = 0$ ,  $\psi = 0$ ) описан в [15]. В качестве примера на рис.4 показано поведение летучей примеси, переходящей в нелетучий оксид, и нелетучей примеси, переходящей в летучий оксид, при такой отгонке.

Для расчетов по модели требуются данные

о термодинамических свойствах всех веществ, присутствующих в рассматриваемой системе. Большая часть их имеется, как правило, в соответствующих справочниках и Банках данных. При отсутствии необходимой информации этап физико-химического моделирования должен включать в себя литературный поиск, оценку полноты и достоверности литературных данных, их согласование и оценку термодинамических свойств веществ, для которых литературные данные отсутствуют.

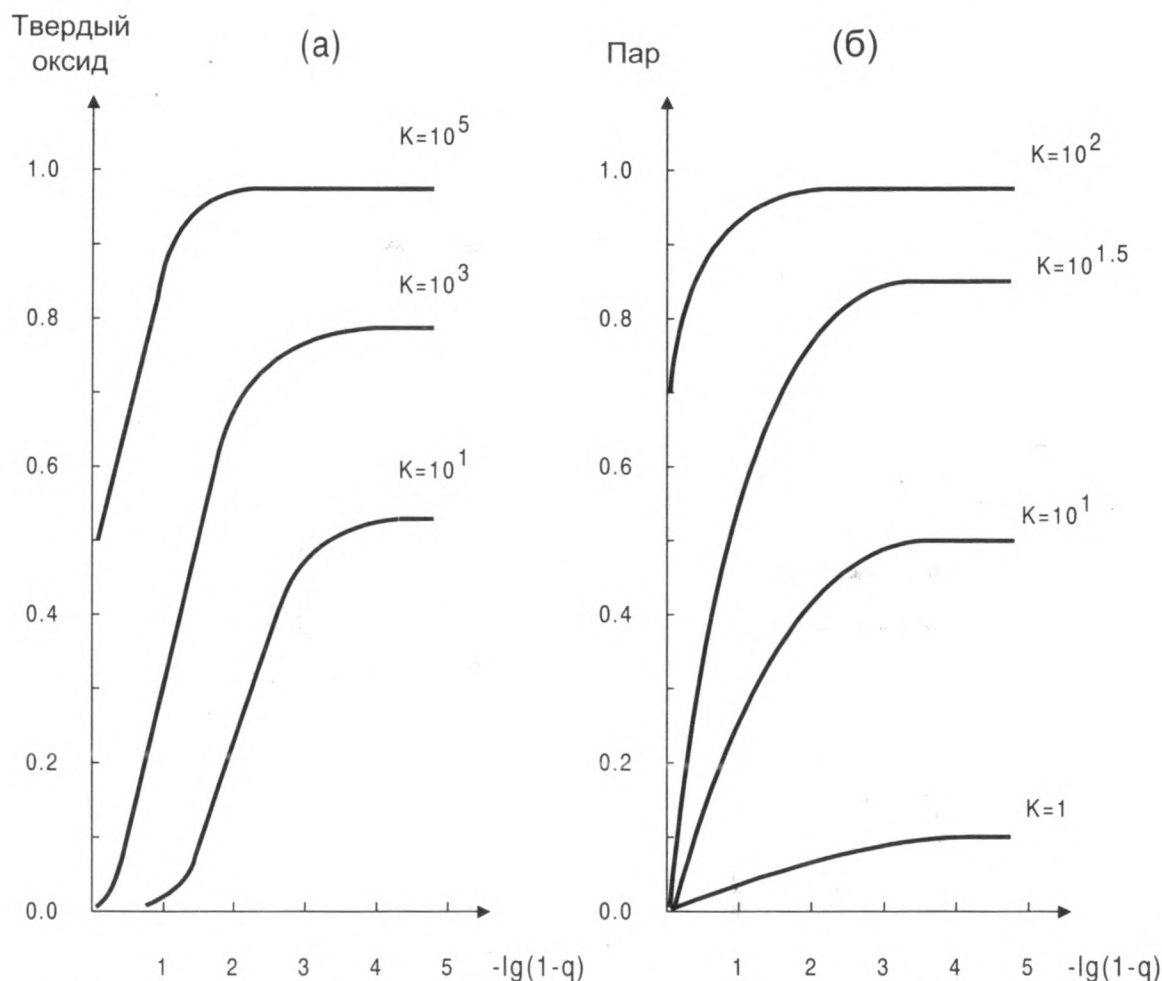
Физико-химическое моделирование дает возможность:

- проанализировать влияние химических факторов на поведение примесей в процессе отгонки матрицы (взаимодействие с оксидом основы, молекулярные формы примесей и основы в газовой фазе);

- оценить влияние концентрации примеси в пробе на ее поведение;

- описывать реальные системы, используя данные о коэффициентах активности примесей в конденсированных фазах;

- строить кривые изменения количества примесей во всех фазах системы в процессе отгонки основы пробы (см., например, рис.4 и 7).



**Рис.4.** Зависимость доли летучей примеси, переходящей в нелетучий оксид (а) и доли нелетучей примеси, переходящей в летучий оксид (б) от доли оставшегося расплава  $(1 - q)$  при вакуумной отгонке основы пробы в присутствии оксида основы. Расчет выполнен при  $u = v = r = s = 1$ ,  $P_{AO}^0 = 1$  Торр,  $\gamma_A = \gamma_M = \gamma_{AO} = 1$

а -  $P_A^0 = 0.1$  Торр,  $P_{AO}^0 = 10^{-10}$  Торр;

б -  $P_A^0 = 10^{-10}$  Торр,  $P_{AO}^0 = 0.01$  Торр.

В случае несовпадения результатов прогноза поведения примеси и эксперимента возникает необходимость либо уточнения входной информации для моделирования (уточнение

значений  $\gamma$  или списка молекулярных форм в газе), либо корректировки модели (например, учет адсорбционных процессов или выделения дополнительных фаз в конце процесса в соответ-



ствии с равновесной фазовой диаграммой вещество-примесь). Однако пока при описании экспериментальных данных мы не столкнулись с необходимостью корректировки модели (5), не смотря на ее простоту.

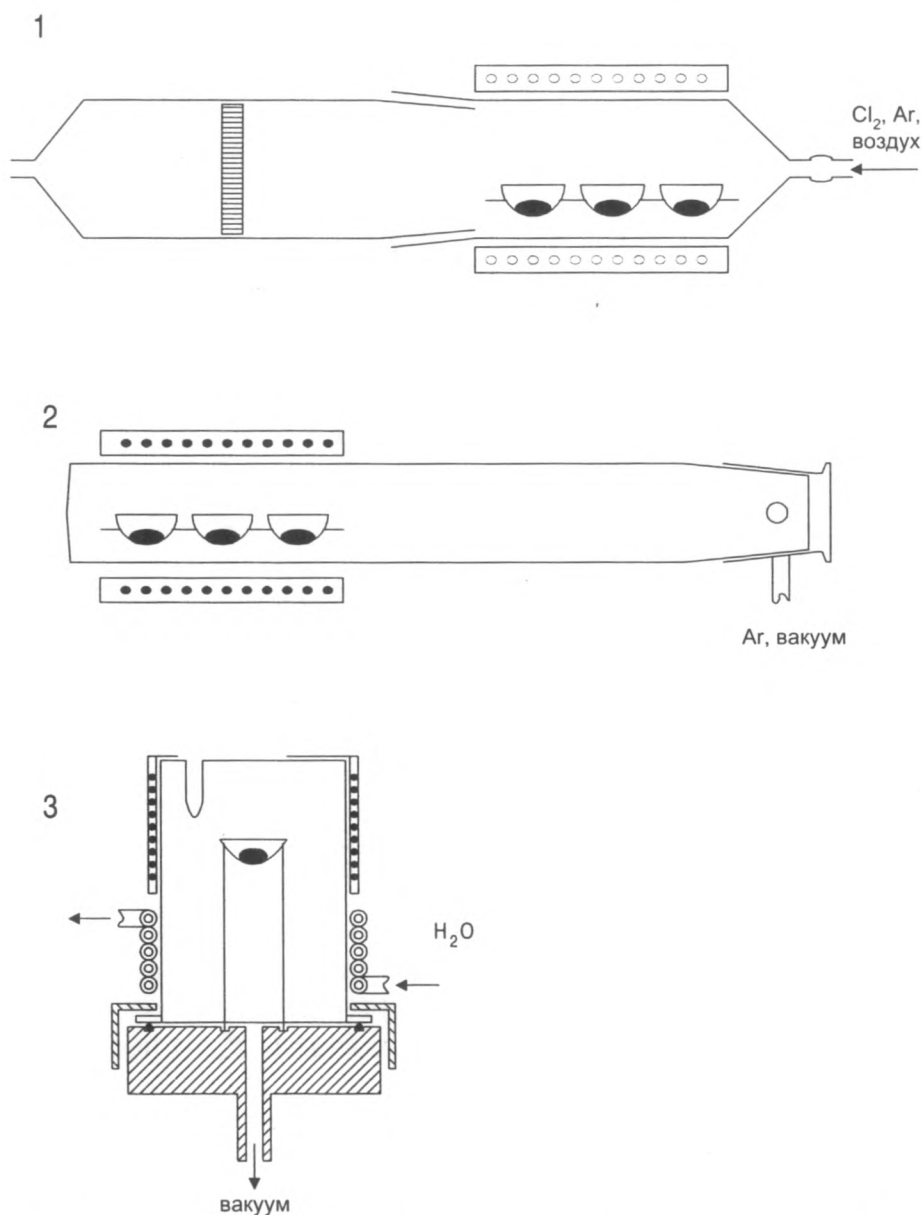
#### Аппаратура для отгонки основы пробы.

Установка для отгонки должна быть простой, удобной в эксплуатации и разборной, чтобы ее детали легко могли быть отмыты от загрязнений и конденсата. Наиболее подходящие материалы для изготовления установки - кварц и фторопласт. Внутренняя часть реактора не должна содержать металлических деталей, которые могут быть источником внесенных в кон-

центрат примесей. Желательно использовать уплотнения, позволяющие избежать загрязнений, связанных со смазкой.

В качестве нагревателей удобны кварцевые трубчатые печи сопротивления. Чистый газообразный хлор может быть получен электролизом соляной кислоты [4] или хлоридов металлов.

Существенной является унификация аппаратуры и ее деталей, позволяющая использовать одну установку с небольшими вариациями для разных веществ. На рис.5 и 6 показана аппаратура, используемая нами для концентрирования примесей в олове, мышьяке, сурьме.



**Рис.5.** Аппаратура для концентрирования примесей отгонкой основы пробы:

1 - реактор для концентрирования примесей в олове, мышьяке, сурьме, галлии и селене; 2 - камера для отгонки цинка в статическом вакууме; 3 - камера для вакуумной отгонки кадмия, селена и теллур

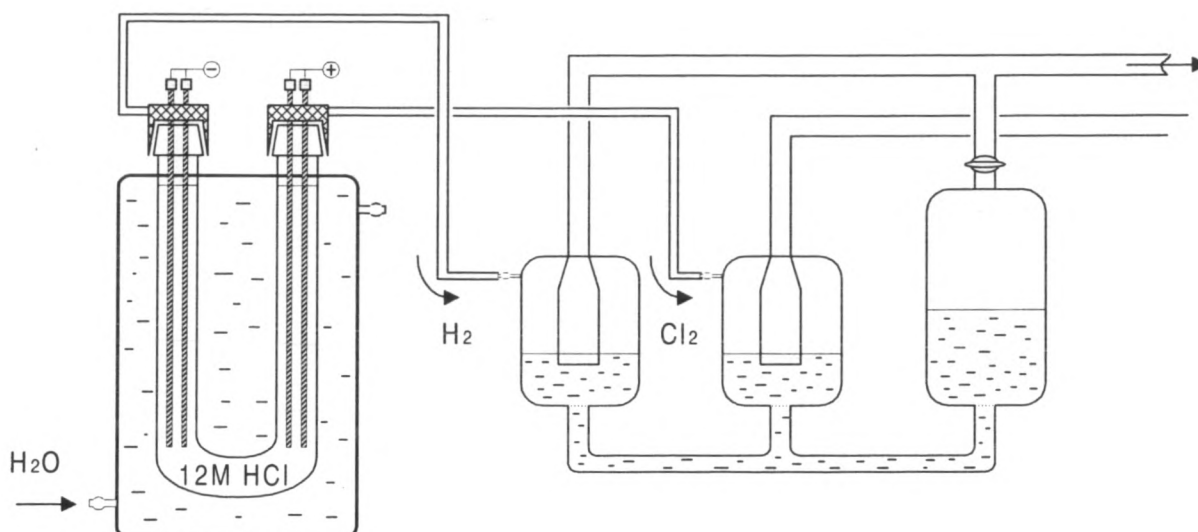


Рис.6. Электролизер для получения хлора из соляной кислоты.

галлии, селене, кадмии, теллуре и цинке.

**Отработка методики концентрирования. Экспериментальная проверка адекватности модели.** Концентрирование дает возможность унифицировать инструментальную часть анализа, в том числе и за счет использования единой серии образцов сравнения в атомно-эмиссионном спектральном (АЭС) анализе. Как правило, эта возможность реализуется, когда содержание остатков основы пробы в графитовом концентрате микропримесей не превышает 0,1% [16] или (в расчете на навеску графитового порошка 20 мг)  $2 \cdot 10^{-5}$  г. Условия отгонки должны быть выбраны так, чтобы это требование выполнялось, т.е. необходимо следить за массой оксида матрицы и иметь в виду возможное образование других форм матричного элемента с низким давлением паров - оксихлоридов, гидридов (если в системе есть пары воды) и др.

Для экспериментальной проверки правильности результатов термодинамического моделирования необходимы образцы исследуемого материала с известным содержанием примесей, отнесенных нами к третьей группе. Такими образцами могут служить пробы, в которых содержание этих примесей известно. Чаще всего образцы приходится изготавливать специально. Мы применяем для этих целей методы сплавления во вращающемся контейнере примеси и матричного элемента с использованием данных о фазовых диаграммах системы А-М, а также электролиз расплавленных солей [17, 18].

Результаты анализа этих образцов прямым методом (без концентрирования) сравниваются с результатами, полученными по методике с концентрированием примесей.

*Пример:* определение As в кадмии. При температуре  $360^\circ \text{C}$ , выбранной для отгонки матрицы в вакууме с целью концентрирования примесей в кадмии в присутствии CdO, компоненты системы имеют следующие давления паров (мм.рт.ст.):  $P_{\text{Cd}}^0 = 0,40$ ,  $P_{\text{As}}^0 = 0,38$ ,  $P_{\text{CdO}}^0 \ll 10^{-10}$ ,  $P_{\text{As}_2\text{O}_3}^0 = 31,2$ . Результаты расчета по модели (5) показаны на рис.7. Видно, что согласно расчету As переходит в пар только на самых последних стадиях отгонки кадмия, хотя равновесные давления паров кадмия и мышьяка практически совпадают. Этот результат, а также зависимость стадии отгонки, на которой As переходит в пар, от его концентрации в пробе не могли быть получены на этапе предварительного анализа. На основании расчета по модели с целью сохранения As в концентрате нами была предложена методика с неполной отгонкой матрицы в сочетании с атомно-абсорбционным анализом концентрата [6]. Экспериментальная проверка этой методики проводилась на Государственном стандартном образце высокочистого кадмия ГСО 7024-93, аттестованное содержание As в котором  $C_{\text{атт}} = 5,3 \cdot 10^{-5} \%$ . Были получены следующие данные:  $C = (5,5 \pm 1,1) \cdot 10^{-5} \%$  ( $n = 12$ ),  $s_r = 0,34$  (погрешность сходимости). Предел обнаружения As в кадмии по методике с концентрированием -  $4 \cdot 10^{-7} \text{ мас.}\%$ , что на 1,5 поряд-

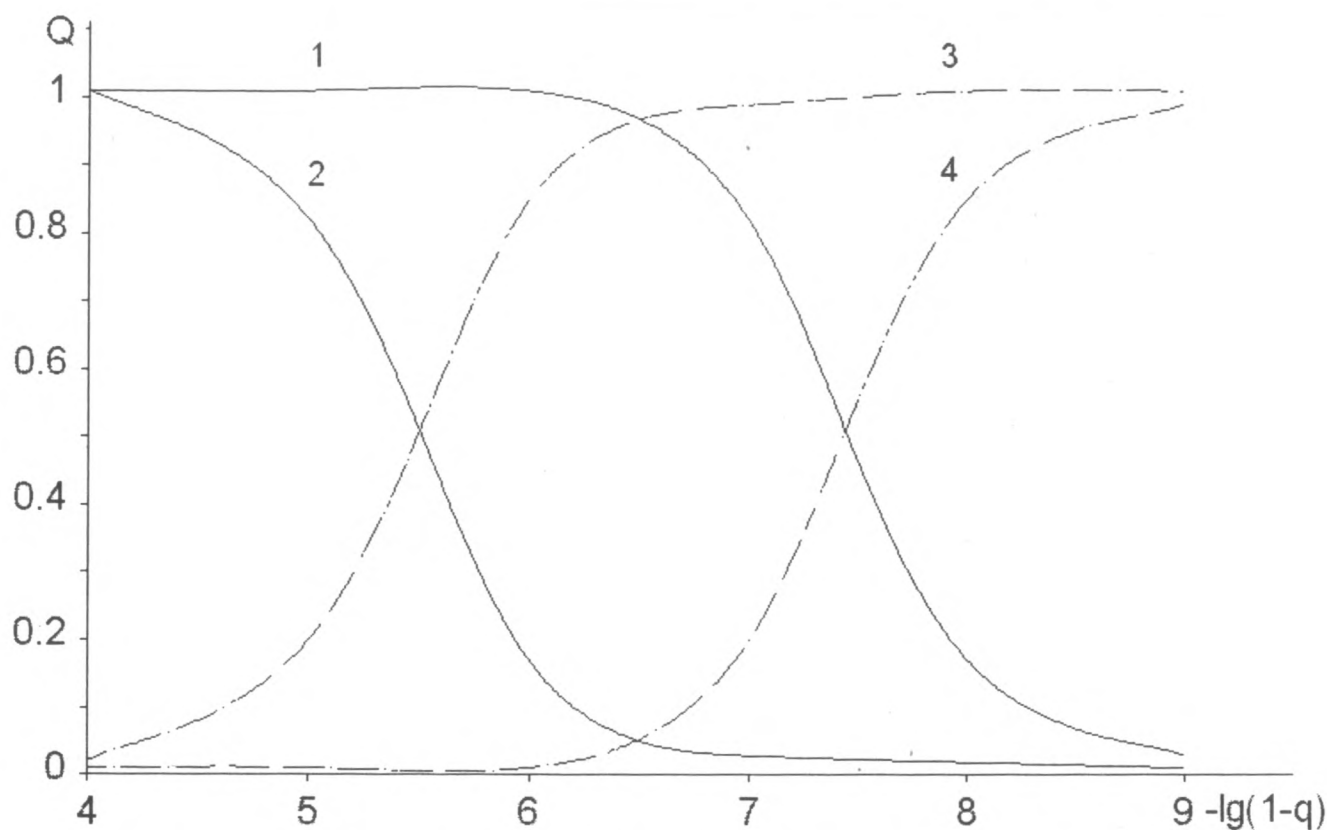


Рис.7. Зависимость доли As в расплаве кадмия (1,2) и газовой фазе (3,4) от доли оставшегося расплава;  $x_0 = 1 \cdot 10^{-7}$  (1,4),  $x_0 = 1 \cdot 10^{-5}$  (2,3). Расчет по модели при  $T = 633 \text{ K}$ ,  $\varphi = 10^{-4}$

ка величины ниже по сравнению с прямым АА анализом. При "полной" отгонке кадмия результаты анализа невоспроизводимы и могут различаться между собой больше, чем в 50 раз.

Отметим, что отработка методики концентрирования примесей отгонкой матрицы - достаточно трудоемкая задача, но сами методики обычно просты и эффективны.

**Метрологическая аттестация методики анализа.** Основной проблемой при метрологической аттестации методик анализа с концентрированием примесей отгонкой основы пробы является проблема образцов с известным содержанием нескольких десятков примесей на достаточно низком уровне - в пределах рабочего интервала концентраций. Отметим, что при метрологической оценке методик с экстракционным концентрированием эта проблема решается сравнительно просто: так как методика предполагает растворение пробы, примеси в заданной концентрации вводятся в раствор чистой по этим примесям матрицы. В случае концентрирования отгонкой этот прием "не рабо-

тает" и необходимо специальное введение примесей в матрицу, как это реализовано нами при изготовлении ГСО на олово [17] и кадмий [18]. Метрологические характеристики методики - сходимость и правильность анализа - оцениваются традиционными методами, для характеристики воспроизводимости используется выражение  $s_{r,всп.} = (1,5 - 1,7)$ ,  $s_{r,ex}$  [19].

Описанный в работе системный подход к разработке методик концентрирования примесей отгонкой основы пробы характеризуется тесным сочетанием физико-химического анализа и моделирования с экспериментом. Этот подход, позволяющий понять особенности реальных процессов, ориентирован на повышение информативности эксперимента и сокращение времени, необходимого для разработки методики концентрирования.

В заключение продемонстрируем возможности конкретных методик анализа высокочистых веществ с концентрированием примесей отгонкой матрицы на примере теллура и цинка (таблицу и рис.8). В таблице методы анализа вы-

## Сравнение пределов обнаружения примесей в высокочистом теллуре

C <sub>min</sub> , мас.%	Методы анализа			
	с концентрированием примеси		прямые	
	АЭС	ИМС	GDMS*	ИМС
n·10 <sup>-5</sup>	Ir, Ta, W	Au	—	Ca, Rb, Pd, Ag, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Yb, Hf, W, Re, Os, Pt, Hg, Tl, Pb
n·10 <sup>-6</sup>	Hf, La, Ca, Nb	Bi, Na, Al, Ca, Cd, Ga	Sb, Ba, Cd, Al	Mg, Si, Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Ge, Se, Br, Sr, Y, Zr, Mo, Ru, Rh, In, Tb, Ho, Tm, Lu, Ir, Au, Bi
n·10 <sup>-7</sup>	Al, Ba, Co, Cu, Fe, In, Mg, Mo, Ni, Pd, Pb, Pt, Sb, Sc, Sn, Ti, V, Zn	K, W, Ba, Cr, Sn, Ti, Y	Li, Be, B, F, Na, Mg, Si, P, S, K, Ca, Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Ge, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Rh, Pd, Ag, In, Sn, Cs, Hf, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, La, Ce, Fe, Ni, Pb, Bi, Th, U	Al, Cl, K, V, As
n·10 <sup>-8</sup>	Ag, Au, Be, Bi, Cd, Cr, Ga, Mn	Fe, Hf, Ir, Mg, Mo, Zr, Mn, Ni, Pb, Pt, Zn, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Yb, Tb, Ho, Tm, Lu	Sc, Ti, V, Nb, Ru	Li, Be, B, F, Na
n·10 <sup>-9</sup>	—	Ag, Rh, Sr, Be, Co, In, Li, V	—	—
Число определяемых примесей	33	47	57 + 1**	65 + 2***

\*Данные из проспекта фирмы Vacuum Generation (VG).

\*\*Дополнительно определяется примесь I с пределом обнаружения 1·10<sup>-4</sup> мас.%\*\*\* Дополнительно определяются примеси Nb и I с пределами обнаружения n·10<sup>-4</sup> мас.%

сокочистого теллура сопоставлены по определяемым примесям и пределам их обнаружения. В ней представлены возможности методов с концентрированием и возможности самого информативного на сегодняшний день прямого мето-

да - масс-спектрометрии с тлеющим разрядом (GDMS) или с искрой (ИМС) в качестве источников ионов. Отметим, что теллур - достаточно трудный объект для масс-спектрального анализа из-за его летучести и распыляемости в тлею-



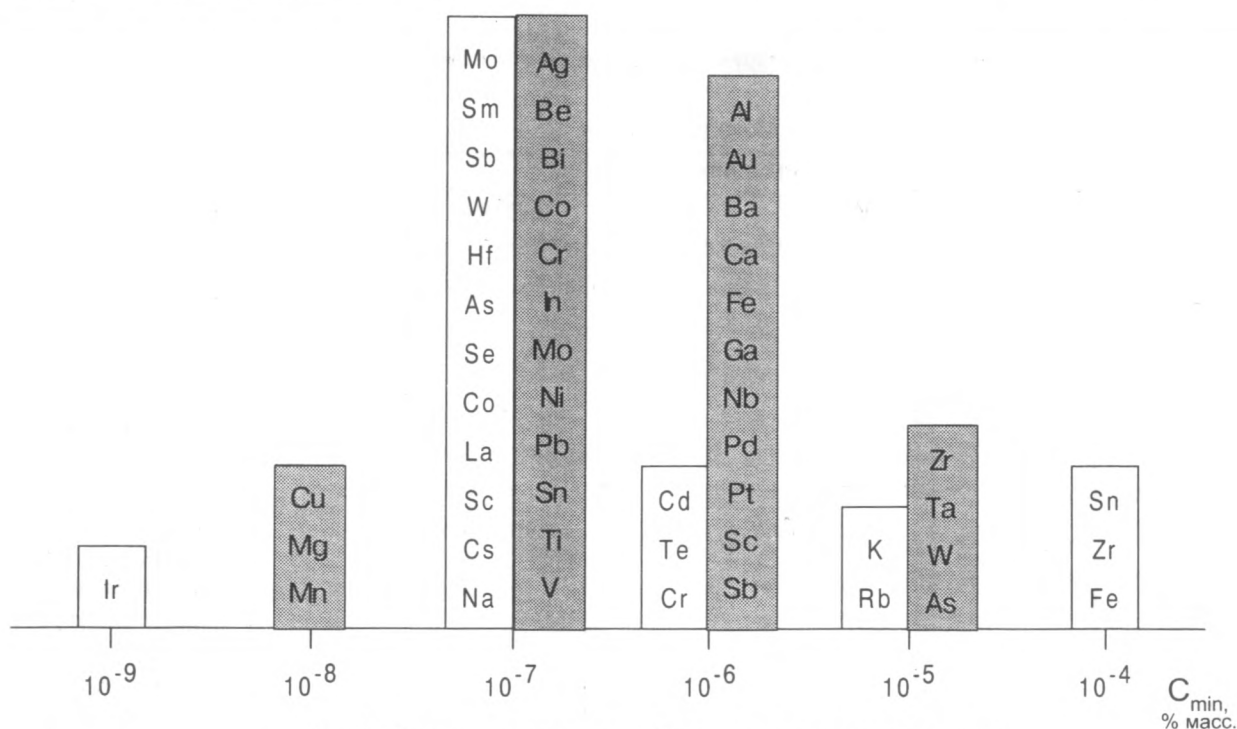


Рис.8. Сравнение пределов обнаружения примесей в цинке

□ метод нейтронно-активационного анализа [20]

■ метод химико-атомно-эмиссионного спектрального анализа с концентрированием примесей отгонкой основы пробы.

щем разряде и искре. С этими его особенностями связано запыление деталей ионной оптики, приводящее к трудности набора больших экспозиций. В методах с отгонкой основы пробы матричные эффекты снимаются. Полученные пределы обнаружения большинства примесей ниже, чем в прямых методах, для некоторых примесей на два порядка величины, однако примеси газообразующих элементов (F, Cl, O, N) этим методом не определяются. В практике анализа хорошо зарекомендовал себя атомно-эмиссионный спектральный анализ в сочетании с концентрированием примесей отгонкой основы пробы: инструментальная часть этого метода реализуется на простом и дешевом отечественном оборудовании.

На диаграмме рис.8 пределы обнаружения примесей в цинке методом атомно-эмиссионного спектрального анализа с концентрированием отгонкой основы пробы сравнены с пределами обнаружения методом нейтронно-активационного анализа с радиохимическим разделением примесей и основы экстракцией.

В конце хотелось бы еще раз подчеркнуть, что использование концентрирования примесей отгонкой основы пробы позволяет достигать низких (а нередко и рекордных) пределов обнаружения микропримесей в веществах высокой чистоты с использованием доступной для большинства лабораторий аппаратуры для атомно-эмиссионного спектрального и атомно-абсорбционного анализов. Без концентрирования близкие пределы обнаружения достигаются лишь с использованием очень дорогой аналитической аппаратуры. Дальнейший прогресс в этом направлении может быть связан в первую очередь с развитием методов химической отгонки основы пробы, что позволит резко расширить круг веществ, анализируемых с применением рассматриваемого метода концентрирования.

Авторы благодарят В.А.Шестакова, В.Г. Гаранина и М.М.Федотову за помощь в подготовке статьи к публикации.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Шелпакова И.Р., Щербакова О.И., Сапрыкин А.И. и др. Высококист. вещества. 1987. № 4. С.203.
2. Шелпакова И.Р., Щербакова О.И., Россин А.Э., Юделевич И.Г. Высококист. вещества. 1988. № 3. С.160-163.
3. Сапрыкин А.И., Марин А.С., Шелпакова И.Р. и др. Высококист. вещества. 1989. № 2. С.186.
4. Россин А.Э., Чанышева Т.А., Шелпакова И.Р. Высококист. вещества. 1990. № 5. С.213.
5. Шелпакова И.Р., Россин А.Э., Чанышева Т.А. Высококист. вещества. 1991. № 5. С.170.
6. Шелпакова И.Р., Бейзель Н.Ф., Косяков В.И. и др. Высококист. вещества. 1994. № 5. С.125.
7. Чанышева Т.А., Шелпакова И.Р. Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52, № 4. С.412.
8. Шелпакова И.Р., Ковалевский С.В., Комиссарова Л.Н. и др. Высококист. вещества. 1998. Т. 53, №2. С.200.
9. Ларин Н.В., Шишов В.Н., Пименов В.Г. Получение и анализ чистых веществ: Межвузовский сб., ГГУ. 1980. С.69.
10. Thermodynamic databases: CODATA Bulletin. 1985. N 58.
11. Свойства неорганических соединений: Справочник. Ефимов А.И. и др. Л.: Химия, 1983. 392 с.
12. Шелпакова И.Р., Косяков В.И., Чанышева Т.А. Журн. аналит. химии. 1993. Т. 48, № 4. С.610.
13. Суворов А.В. Термодинамическая химия парового состояния. Л.: Химия, 1970. 208 с.
14. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 509 с.
15. Косяков В.И., Шелпакова И.Р. Высококист. вещества. 1996. № 1. С.11.
16. Юделевич И.Г., Буянова Л.М., Шелпакова И.Р. Химико-спектральный анализ веществ высокой чистоты. Новосибирск: Наука, 1980. 200 с.
17. Бурмистрова Т.А., Ковалев И.Д., Потапов А.М. и др. Высококист. вещества. 1992. № 1. С.141.
18. Девярых Г.Г., Бумистрова Т.А., Ковалев И.Д. и др. Высококист. вещества. 1994. № 4. С.146.
19. Каплан Б.Я., Филимонов Л.Н., Майоров И.А. Метрология аналитического контроля производства в цветной металлургии. М.: Металлургия, 1989. 192 с.
20. Ходжамбердыева А.А., Усманова М.М., Гильберт Э.Н. и др. Высококист. вещества. 1987. № 5. С.172.

\* \* \* \* \*